

English translation of Claim(s) of Laid-Open Publication

- (19) Japanese Patent Office, Laid-Open Publication
- (11) Laid-Open Publication No. 48-11892
- (21) Application No. 46-45978
- (43) Laid-Open date : February 14, 1973

Title of the Invention : Curring agent composition

Inventor(s): Eiichi Masuhara, et al.

Applicant : Mochida Seiyaku KK

2. Claim(s)

A stabilized curing agent composition for use in a dental adhesive filler, prepared by adding 0 to 20 (wt)% of an adsorbent such as silicon powder or alumina powder as required to 10 to 60 (wt)% of a trialkylboron or a derivative thereof and 90 to 40 (wt)% of a hydrophobic substance having suitable viscosity such as vaseline, paraffin or silicone and mixing them together to form a homogeneous paste.



(20,000円) 特 許 願

昭和46年 6月24日

②特願昭46-45970 ①特開昭48-11892

④公開昭48.(1973) 2.14 (全3頁)

審査請求 無

⑨日本国特許庁

## 公開特許公報

特許庁長官 殿

1. 発明の名称 **コカザインセブ 硬化剤組成物**
2. 発明者  
住所 **東京都文京区本駒込2の5の10**  
氏名 **増 原 英 一** (ほか4名)
3. 特許出願人  
住所 **東京都北区神谷1の1の1**  
氏名 **持田製薬株式会社**  
代表者 **持田 信 夫**
4. 代理人  
住所 **東京都千代田区神田駿河台1の2  
周亭喜蔵会館**  
電話 (291) 0782-3560

庁内整理番号

6337 55  
6737 40  
6660 40

⑤日本分類

94 C212.1  
24 J6  
25(A)A271



氏名 (6271) 専 優 美 (ほか2名)

明 細 書

### 1. 発明の名称

硬化剤組成物

### 2. 特許請求の範囲

トリアルキルホウ素又はその誘導体10~60(重量)%及びワセリン、パラフィン、シリコン等の疎水性で温度の粘性を有する物質90~40(重量)%に、必要に応じてサイ離粉末、アルミナ粉末等の吸着剤0~20(重量)%を加え混合して均一なペースト状としたことを特徴とする歯科用充填接着剤のための安定化した硬化剤組成物。

### 3. 発明の詳細な説明

本発明は歯質に対して強い結合力を有する歯科用充填接着剤の硬化剤として用いられるアルキルホウ素及びその誘導体を安定化した組成物に関するものである。

アルキルホウ素及びその誘導体(以下アルキルホウ素とのみ記す)を硬化剤とする充填接着剤が、歯質に対し強い結合力を有し、歯科用と

して有効であることはすでに知られている(特公昭42-14318)。しかしながら硬化剤として用いるアルキルホウ素は、極めて不安定な物質であり、空气中に暴露すれば短時間で発火したり、また水分等によつて硬化剤としての活性を失うなど取扱上に多くの難点を有している。それ故、アルキルホウ素の保存には完全に外気と遮断できる容器に密閉しておくことが必要であり、従来は真空気流中で例えばガラスアンプル等に入れ込んでおくなどによつていたが、使用のため一度開封した後は保存がきかないなどの欠点があつた。この欠点を解決するために従来より種々の方法が考案されており、例えばアミン類とコンプレックスを作ることにより安定化する方法(特公昭45-29195)が知られているが、この方法のものでメタクリル酸メチルモノマーを混合させた場合には、時間の経過と共にポリマーが変色する等の欠点を示している。

本発明は、上述の如き欠点を解決するためのもので、取扱いが容易でしかも特殊な容器を必

(1)

(2)

要とせず安価で安定化された硬化剤組成物及びその製法を提供するにある。

本発明はトリアルキルホウ素又は／及びその誘導体（以下トリアルキルホウ素とのみ記す）をワセリン、パラフィン、シリコーン等の親水性でかつ不揮発性で適度の粘性を有する物質と混合してペースト状にすることにより、トリアルキルホウ素を空気や水分等から遮断することを特徴とするもので、このようにすることによりチューブ等の簡単な包装でも長期間その硬化剤活性を失うことなく保存できるものである。

本発明を実施するに際しては必要に応じて微粉ケイ酸、アルミナ粉末等の吸着剤を含有させて硬化剤ペーストの性質を改良することができる。

本発明を説明するとトリアルキルホウ素 10～60（重量）％に対し、これと反応せずかつ疎水性で適度の粘性を有する例えばワセリン、パラフィン、シリコーン等の物質 90～40（重量）％を加えて混合しペースト状にしたものである。これにさらにケイ酸粉末、アルミナ粉末

(3)

ることにより発火性を減少させることができる。このようにペースト状にした硬化剤が簡単な包装形態でも長期に亘つて安定なのは、ワセリン等がトリアルキルホウ素を空気や水分等から遮断する効果を有し、表面にでているトリアルキルホウ素が酸化分解されてもそれより内部に反応が進まないためである。それ故、本発明で用いる粘性を有する物質は、トリアルキルホウ素と反応せずかつ空気や水分を遮断できる固体または液体であつて、硬化反応を阻害せず硬化物を劣化させないようなものであれば何れでも良い。

次に本発明の硬化剤組成物を用いる歯科用充填接着剤について述べると、第1剤としてメタクリル酸メチルモノマー、第2剤として本発明硬化剤組成物及び第3剤としてポリメタクリル酸メチルポリマー粉末との組合せからなるものである。また歯牙エナメル質に対する接着を行なう場合には、歯牙表面を処理するための第4剤リン酸溶液及び第5剤γ-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン液を用いる。なお第3剤

(5)

特開 昭40-11892 (2)

等の吸着剤を前記組成物に対し 0～20（重量）％含ませることができる。混合方法は特に順序にはこだわらないが、混合に際しては窒素気流中で全体を約 60℃に加熱して混合するとトリアルキルホウ素の硬化剤活性を失うことなく良好な組成物が得られる。

一般に歯科用充填接着剤として 1 回に使用される量は、メタクリル酸メチルモノマー約 0.1～0.5g、トリアルキルホウ素約 0.005～0.025g であるため、1 回の使用量だけ包装するには包装費が高くなりすぎるし、また大量に包装したのでは使用残量の保存に適切な方法がないため不可であつたが、本発明方法によればチューブからペースト状硬化剤を押し出す等の簡単な操作で、自由に所要量を調節することができ、しかもチューブにキャップをすればそのまま長期保存ができるため、一度に大量包装ができかつ何處でも簡便に使用できるという利点を有する。また、トリアルキルホウ素単独では空气中で発火しやすいが、このようなペースト状にす

(4)

は必要により耐摩耗性にするためのガラス粉末、ガラスビーズ等を混合したものも使用される。使用に際しては、第1剤 100 に対して第2剤をトリアルキルホウ素に換算して 1～10 部に相当する量加えて混合し、さらに第3剤を混合して糊状にしたものを充填接着に用いるか、又は第1剤に第2剤を溶解した液を塗した筆に第3剤を付着させて歯科における筆塗法によつて用いる。

又、歯牙エナメル質に対する接着には、第4剤及び第5剤で歯牙を処理した後上記の製備で用いる。本発明の硬化剤ペーストを用いる充填及び接着剤は以下の実施例に示す様な処方を用いることによつて、トリアルキルホウ素単独で硬化剤として用いた場合に比べても、接着力の低下はほとんど見られず、安全性、保存性にも優れている。

#### 実施例 1

窒素置換した容液中にトリ-ローブチルホウ素 1 部、ワセリン 0.6 部、パラフィン 0.4 部を

(6)

加え、約60℃に加熱することにより、ワセリン、パラフィン溶解させると共に混合する。これを自然に放冷することにより無色半透明の均一な本発明硬化剤ペーストが得られた。

#### 実施例2

実施例1と同様にしてトリローブプロピルホウ素1部にワセリン0.8部、微粉ケイ酸0.2部を加え約60℃に加熱し、混合することにより均一な無色透明の本発明硬化剤ペーストを得た。

#### 実施例3

実施例1と同様にしてトリローブテトラホウ素1部にシリコン0.36部、パラフィン0.4部、微粉ケイ酸0.24部を加え約60℃に加熱し混合することにより均一な無色半透明の本発明硬化剤ペーストを得た。

これらの硬化剤ペーストはチューブに充填しておくことにより長期にわたって硬化作用を失うことなく用いることができた。

次に実施例1～3により得た硬化剤組成物について硬化時間、接着力、発火テストをトリ-

(7)

保存した時の安定性を示した。

表1、2から明らかなごとく、本発明による硬化剤ペーストを使用した場合、トリローブテトラホウ素に比してせん色ないどころか、むしろ安全性、保存性、使いやすさ等の点ではるかにすぐれた性質を示している。

表1

項目	硬化剤	実施例1	実施例2	実施例3	トリローブテトラホウ素
硬化時間(分)		15	15	15	15
接着強さ( $\text{kg}/\text{cm}^2$ )		100	115	125	120
発火性		煙を上げてこける	煙を上げてこける	煙を上げてこける	燃える

表2

項目	硬化剤	実施例1	実施例2	実施例3	トリローブテトラホウ素
硬化時間(分)		16	17	16	16
接着強さ( $\text{kg}/\text{cm}^2$ )		100	125	130	120

(9)

特開昭48-11892 (3)

ローブテトラホウ素と比較した結果を表1に示す。接着性はメタクリル樹脂モノマーに対してトリアルキルホウ素に換算して5%とした。硬化時間は硬化剤を加えて混合しはじめてから室温20℃で重合硬化するまでの時間を言い、硬化の終点は、ジェルメータ針の侵入がゼロになった時とした。メタクリル樹脂と天然象牙角棒の接着試験は、長さ100mm、断面10×10mmの象牙角棒をよく研磨し、そこへ硬化剤を混合した接着充填剤を塗布し、その上に長さ100mm、断面10×10mmのメタクリル樹脂角棒を垂直にのせ荷重15kgをかけ1時間後に、37℃の水中に入れ24時間浸漬後、オートグラフに接着して接着強さを測定した。発火テストは室温20℃でティッシュペーパー上にトリアルキルホウ素に換算して50gの硬化剤を置いた時の状態を観た。

また表2に本発明による硬化剤をスズ製チューブに充填したものとトリアルキルホウ素をガラスアンプルに入れたものを40℃恒温槽中で

(8)

#### 5. 添付書類の目録

- (1) 明 細 書 1 通
- (2) 発 任 状 1 通
- (3) 願 書 副 本 1 通

#### 6. 前記以外の発明者および代理人

##### (1) 発明者

住所 東京都足立区日の出町26の2の406  
 氏名 見 二 郎  
 住所 千葉県松戸市栗ケ沢316  
 氏名 中 林 宣 男  
 住所 東京都北区志茂1丁目34の21  
 氏名 馬 場 正 博  
 住所 東京都豊島区駒込2丁目5の4  
 氏名 持 田 英 夫

##### (2) 代理人

住所 東京都千代田区神田駿河台1の2  
 馬事商會館

氏名 (6751) 弓 氣 田 健

氏名 (6861) 寺 越 英